## **PCT**

# ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



### DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :		11) Numéro de publication internationale: WO 93/05762
A61K 7/48, 7/06	A1	43) Date de publication internationale: ler avril 1993 (01.04.93)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FI (22) Date de dépôt international: 15 septembre 1992		CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
(30) Données relatives à la priorité: 91/11439 17 septembre 1991 (17.0  (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US);	. '	Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont
[FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).		
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DUBIE; [FR/FR]; 9, rue Esmond-Rostand, F-78150 Lo (FR). CAUWET, Danièle [FR/FR]; 53, rue ronne, F-75011 Paris (FR).	e Chesr	·
(74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA; Percier, F-75008 Paris (FR).	8, aver	
·		
(54) Title: LITH LIZATION IN COSMETIC OF TO	OICAI	PLICATIONS OF AN AQUEOUS DISPERSION BASED ON

(54) Title: UTILIZATION IN COSMETIC OR TOPICAL APPLICATIONS OF AN AQUEOUS DISPERSION BASED ON ORGANOPOLYSILOXANES AND A CROSSLINKED COPOLYMER OF ACRYLAMIDE/NEUTRALIZED 2-ACRYLAMIDO 2-METHYLPROPANE SULFONIC ACID

(54) Titre: UTILISATION EN COSMETIQUE OU EN APPLICATION TOPIQUE D'UNE DISPERSION AQUEUSE A BASE D'ORGANOPOLYSILOXANES ET D'UN COPOLYMERE RETICULE D'ACRYLAMIDE/ACID 2-ACRYLAMIDO 2-METHYLPROPANE SULFONIQUE NEUTRALISE

#### (57) Abstract

The present invention relates to the utilization in cosmetics or in topical application of an aqueous dispersion containing, at least in one aqueous cosmetically acceptable medium, an organopolysiloxane and a crosslinked copolymer of acrylamide/neutralized 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonic acid, with the provision that the organopolysiloxane is not a linear dimethylpolysiloxane having a viscosity smaller than 10-1 m<sup>2</sup>/s.

#### (57) Abrégé

La présente invention concerne l'utilisation en cosmétique ou en application topique d'une dispersion aqueuse contenant au moins dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, un organopolysiloxane et un copolymère réticulé d'acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique neutralisé, sous réserve que l'organopolysiloxane ne soit pas un diméthylpolysiloxane linéaire de viscosité inférieure à 10-1m<sup>2</sup>/s.

# UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

ΑT	Autriche ·	F)	Finlande	MN	Mongolia
ÂU	Australie	FR	France	MR	Mauritunic
	Barbade	GA	Gabon	MW	Malawi
BB		GB	Royaume-Uni	NL.	Pays-Bas
86	Belgique	GN	Guinče	NO	Norvčec
BF	Burkina Faso			NZ.	Nouvelle-Zélande
BC	Bulgaric	GR	Grèce	PL	Palognu
BJ	Bénin	. 40	Hangrie	PΤ	Portugal
BR	Brésil	IE	trlande		Roumanic
CA	Canada	ΙT	Italie	RO	
CF	République Centralicaine	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CG.	Congo	KP	République populaire démocratique	SD	Soudan
CH	Suisse		de Corée	SE	Suède
CI	Côte d'Ivoire	KR	République de Corée	SK	République slovaque
		LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
СМ	Cameroun	LK	Sri Lanka	รบ	Union sovičtique
cs	Tehécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tehad
CZ	République Lehèque		<del>-</del>	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	UA	Ukrzine
DK	Danemark	MG	Madagascar	-	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne	MI.	Mali	US	Elais-Ons o Amerique

Utilisation en cosmétique ou en application topique d'une dispersion aqueuse à base d'organopolysiloxanes et d'un copolymère réticulé d'acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique neutralisé.

5

L'invention concerne l'utilisation en cosmétique ou en application topique, d'une dispersion aqueuse à base d'organopolysiloxanes et d'un copolymère réticulé d'acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonique neutralisé.

10

On utilise déjà des huiles siliconées en cosmétique comme lubrifiant dans les compositions de traitement des cheveux et de la peau. Il s'agit principalement de polydiméthylsiloxanes.

15

Afin d'apporter de la douceur aux cheveux ou à la peau, ou encore de faciliter le démêlage des cheveux, on utilise depuis longtemps des polymères ou des tensio-actifs cationiques. Les composés cationiques présentent l'inconvénient, après applications répétées, d'alourdir la chevelure en lui donnant un aspect poisseux ou de produire un effet collant sur la peau.

20

La demanderesse a découvert, d'une manière surprenante, que l'utilisation d'une dispersion aqueuse à base d'organopolysiloxanes et d'un copolymère réticulé d'acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonique neutralisé pour le traitement des cheveux, permet d'obtenir des cheveux brillants, soyeux, légers, dont les propriétés de démêlage et de douceur sont sensiblement améliorées.

25

L'utilisation de cette dispersion aqueuse dans le traitement de la peau, permet également de conférer à celle-ci un toucher doux sans effet collant.

30

Les dispersions aqueuses utilisées en cosmétique ou en application topique, selon la présente invention, se répartissent beaucoup plus facilement sur la peau et sur les cheveux que les compositions de l'art antérieur à base de composés cationiques.

La demanderesse a découvert également que les compositions cosmétiques sous forme de dispersion aqueuse, selon la présente invention, étaient remarquablement stables, que leurs propriétés cosmétiques se conservaient même après plusieurs applications

35

10

15

20

25

30

successives et plus particulièrement en application non rincée sur les cheveux.

Un objet de l'invention est donc constitué par l'utilisation dans le traitement cosmétique des cheveux ou de la peau ou en application topique, d'une dispersion aqueuse contenant au moins un organopolysiloxane et d'un copolymère réticulé d'acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique neutralisé.

Un autre objet de l'invention concerne des compositions cosmétiques ou dermatologiques pour le traitement des cheveux ou de la peau, sous forme de dispersions aqueuses.

Un autre objet de l'invention concerne des procédés de traitement cosmétique des cheveux ou de la peau, mettant en oeuvre ces compositions, selon l'application désirée.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lumière de la description et des exemples qui suivent.

La présente invention a pour objet principal l'utilisation pour le traitement cosmétique des cheveux ou de la peau ou en application topique, d'une dispersion aqueuse, caractérisée par le fait que celle-ci contient au moins dans un milieu aqueux cosmétiquement ou physiologiquement acceptable, un organopolysiloxane et un copolymère réticulé d'acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique neutralisé; sous réserve que l'organopolysiloxane ne soit pas choisi parmi les polydiméthylsiloxanes linéaires de viscosité inférieure à  $10^{-1}$  m<sup>2</sup>/s.

Les organopolysiloxanes utilisés dans les dispersions selon la présente invention, sont des huiles d'organopolysiloxanes ou des solutions organiques de gomme ou de résine d'organosiloxanes.

Parmi les organosiloxanes utilisés conformément à la présente invention, on peut citer à titre non limitatif :

# I. Les silicones volatiles.

Celles-ci possèdent un point d'ébullition compris entre 60°C et 260°C. Parmi ce type de silicones, on cite :

(i) les silicones cycliques de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétra-

35

10

15

20

25

siloxane vendu sous le nom de VOLATILE SILICONE 7207 par UNION CARBIDE ou SILBIONE 70045 V2 par RHONE POULENC, le décaméthylcyclopentasiloxane vendu sous le nom de VOLATILE SILICONE 7158 par UNION CARBIDE, SILBIONE 70045 V5 par RHONE POULENC, ainsi que leurs mélanges.

On cite également les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/ méthylalkylsiloxane, tel que la SILICONE VOLATILE FZ 3109 vendue par la Société UNION CARBIDE, qui est un cyclocopolymère diméthylsiloxane/méthyloctylsiloxane;

(ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à 5.10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s à 25°C. Il s'agit, par exemple, de l'hexaméthyldisiloxane vendu sous la dénomination SILBIONE 70 041 V 0,65 par la Société RHONE POULENC. Ce type de produit est décrit dans l'article de TODD & BYERS "Volatile silicone fluids for cosmetics", Cosmetics and Toiletries, Vol. 91, Jan 76, p. 27-32.

#### II. Les silicones non volatiles.

Elles sont constituées principalement par les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et résines de silicone et les polysiloxanes organomodifiés, ainsi que leurs mélanges.

Parmi les polyalkylsiloxanes, on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes linéaires de viscosité supérieure à  $10^{-1}$  m<sup>2</sup>/s : soit,

- à groupements terminaux triméthylsilyle, comme par exemple, et à titre non limitatif, les huiles SILBIONE de la série 70047 commercialisées par RHONE POULENC : l'huile 47 V 500.000 de RHONE POULENC ou certaines Viscasil de la GENERAL ELECTRIC,

- à groupements terminaux trihydroxysilyle, telles que les huiles de la série 48 V de RHONE POULENC.

Dans cette classe de polyalkylsiloxanes, on peut également mentionner les polyalkylsiloxanes vendus par la Société

35

30

ou

10

15

20

25

30

GOLDSCHMIDT sous les dénominations ABILWAX 9800 et ABILWAX 9801, qui sont des polyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)siloxanes.

Parmi les polyalkylarylsiloxanes, on peut citer les polydiméthylphénylsiloxanes, les polydiméthyldiphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés, de viscosité 10<sup>-5</sup> à 5.10<sup>-2</sup> m<sup>2</sup>/s à 25°C, tels que, par exemple :

- l'huile RHODORSIL 763 de RHONE POULENC,
- les huiles SILBIONE de la série 70641 de RHONE POULENC, telles que les huiles SILBIONE 70641 V 30 et 70641 V 200 de RHONE POULENC,
  - le produit DC 556 Cosmetic Grad Fluid de DOW CORNING,
  - les silicones des séries PK de BAYER, telles que la PK20,
- les silicones des séries PN, PH de BAYER, comme les PN 1000 et PH 1000,
- certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC, telles que les SF 1250, SF 1265, SF 1154, SF 1023.

Les gommes de silicone, conformes à la présente invention, sont des polydiorganosiloxanes de forte masse moléculaire comprise entre 200 000 et 1 000 000, utilisés seuls ou en mélange dans un solvant choisi parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles polyphénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécane, le tétradécane ou leurs mélanges.

On cite, par exemple, les composés suivants :

- poly[(diméthylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],
  - poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(phénylméthylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)].

On peut citer, par exemple, à titre non limitatif, les mélanges suivants :

1/ les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (DIMETHICONOL selon la nomenclature CTFA), et d'un polydiméthylsiloxane cyclique (CYCLOMETHICONE selon la nomenclature CTFA), tels que le produit Q2 1401 vendu par la

10

15

20

25

30

#### Société DOW CORNING;

2/ les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane avec une silicone cyclique, tel que le produit SF 1214 SILICONE FLUID de GENERAL ELECTRIC, qui est une gomme SE 30 de PM 500.000 solubilisée dans la SF 1202 SILICONE FLUID (décaméthylcyclopentasiloxane);

3/ les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, notamment d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que les produits SF 1236 et CF 1241 de la Société GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une gomme SE 30 définie cidessus d'une viscosité de 20 m²/s et d'une huile SF 96 d'une viscosité de 5.10-6 m²/s (15% de gomme SE 30 et 85% d'huile SF 96).

Le produit CF 1241 est le mélange d'une gomme SE 30 (33%) et d'une PDMS (67%) de viscosité  $10^{-3}$  m<sup>2</sup>/s.

Les résines d'organopolysiloxanes utilisables conformément à l'invention, sont des systèmes siloxaniques réticulés renfermant les unités :

R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>, RSiO<sub>3/2</sub> et SiO<sub>4/2</sub> dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné possédant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupement phényle. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un radical alkyle inférieur ou un radical phényle.

Parmi ces résines, on peut citer le produit vendu sous la dénomination DOW CORNING 593 ou ceux vendus sous les dénominations SILICONE FLUID SS 4230 et SS 4267 par la Société GENERAL ELECTRIC et qui sont des "diméthyl/triméthyl-polysiloxane".

Les silicones organomodifiées, conformes à la présente invention, sont des silicones telles que définies précédemment, comportant dans leur structure générale, un ou plusieurs groupements organofonctionnels directement fixés sur la chaîne siloxanique ou fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

On cite, par exemple, les silicones comportant :

35

10

15

20

25

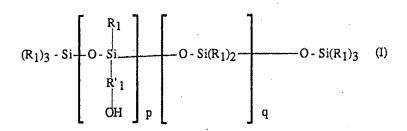
30

- a) des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy, comportant éventuellement des groupes alkyle, tels que :
- le produit dénommé diméthicone copolyol vendu par la Société DOW CORNING sous les dénominations DC 1248, et l'alkyl(C12)méthicone copolyol vendue par la Société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200,
- . les huiles SILWET L 722, L 7500, L 77, L 711 de la Société UNION CARBIDE,
- le mélange de diméthicone copolyol et de cyclométhicone tels que le produit vendu sous la dénomination Q2-3225C par la Société DOW CORNING;
- b) des groupements perfluorés tels que des trifluoroalkyles telles que, par exemple, celles vendues par la Société GENERAL ELECTRIC sous les dénominations "FF.150 Fluorosilicone Fluid" ou par la Société SHIN ETSU sous les dénominations X-22-819; X-22-820; X-22-821; X-22-822;
- c) des groupements hydroxyacylamino telles que celles décrites dans la demande de brevet européen EPA 0342834 et en particulier la silicone vendue par la Société DOW CORNING sous la dénomination O2-8413;
- d) des groupements thiols comme dans les silicones X 2-8360 de la DOW CORNING ou les GP 72A et GP 71 de GENESEE;
- e) des groupements aminés substitués ou non, comme dans la GP4 SILICONE FLUID de GENESEE, la GP 7100 de GENESEE, la Q2 8220 de DOW CORNING, l'AFL 40 d'UNION CARBIDE ou la silicone dénommée "Amodiméthicone" dans le dictionnaire CTFA;
- f) des groupements carboxylates, comme les produits décrits dans le brevet européen EP 186 507 de CHISSO CORPORATION;
- g) des groupements hydroxylés, comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle, décrits dans la demande de brevet en France n° FR-85 16334, répondant à la formule suivante :

10

15

20



dans laquelle

les radicaux  $R_1$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux méthyle et phényle au moins 60% en mole des radicaux  $R_1$  étant méthyle;

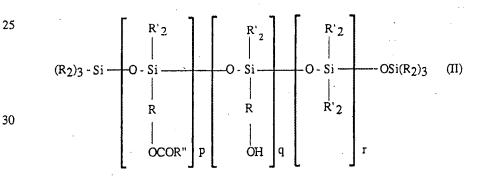
. le radical R  $_1$  est un chaînon alkylène divalent hydrocarboné en  $C_2\text{-}C_{18};$ 

. p est compris entre 1 et 30 inclus;

. q est compris entre 1 et 150 inclus;

h) des groupements alcoxylés comme dans la Silicone copolymer F 755 de SWS SILICONES et les produits ABILWAX 2428, ABILWAX 2434, ABILWAX 2440 de la Société GOLDSCHMIDT;

i) des groupements acyloxyalkyle, comme par exemple les polyorganopolysiloxanes décrits dans la demande de brevet français n° 88 17433, répondant à la formule suivante :



25

30

35

dans laquelle:

- .  $R_2$  désigne méthyle, phényle, OCOR", hydroxyle, un seul des  $R_2$  par atome de silicium peut être OH;
- .  $R'_2$  désigne méthyle, phényle, 60% molaire au moins de l'ensemble des radicaux  $R_2$  et  $R'_2$  est méthyle;
  - . R" désigne alcoyle ou alcényle en  $C_8$ - $C_{20}$ ;
- . R désigne un alkylène hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>;
  - . r est compris entre 1 et 120 inclus;
- 10 . p est compris entre 1 et 30;
  - . q vaut 0 ou est inférieur à 0,5 p, p+q étant compris entre 1 et 30; les polyorganosiloxanes de formule (II) peuvent contenir des groupements CH<sub>3</sub>-Şi-OH

 $\dot{O}_{2/2}$ 

- dans des proportions ne dépassant pas 15% de la somme p+q+r;
  - j) des groupements ammonium quaternaire, comme dans les produits X2 81 08 et X2 81 09, le produit ABIL K 3270 de la Société GOLDSCHMIDT;
- 20 k) des groupements amphotères ou bétainiques, tels que dans le produit vendu par la Société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ABIL B 9950;
  - l) des groupements bisulfite, tels que dans les produits vendus par la Société GOLDSCHMIDT sous les dénominations ABIL S 201 et ABIL S 255.

Les polyorganosiloxanes particulièrement préférés, selon la présente invention, sont choisis parmi :

- 1) les silicones non volatiles du type polyalkylsiloxane linéaire à groupements terminaux triméthylsilyle, telles que les huiles SILBIONE des séries 70047 et 47 telles que l'huile 47 V 500.000 commercialisées par RHONE POULENC ou du type polyalkylarylsiloxane comme l'huile Silbione 70641 V 200 de RHONE POULENC;
- 2) les mélanges d'organosiloxanes et de silicones cycliques tels

10

15

20

25

30

que la Q2 1401 de la Société DOW CORNING, la SF 1214 SILICONE FLUID de la Société GENERAL ELECTRIC;

3) les fluorosilicones de type polyalkylsiloxane à groupements terminaux triméthylsilyle et substituées sur la chaîne par des groupements trifluoropropyle telle que la fluorosilicone vendue par la Société SHIN ET SU sous la dénomination X-22-821.

Les polyorganosiloxanes utilisés conformément à la présente invention, sont présents dans la dispersion aqueuse dans une proportion comprise entre 0,5 et 50% en poids et de préférence entre 1 et 30% en poids, par rapport au poids total de la dispersion.

Le copolymère réticulé d'acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonique utilisé conformément à la présente invention, est plus particulièrement un copolymère réticulé par un composé à polyinsaturation oléfinique tel que le tétraallyloxyéthane, l'allylsucrose, l'allylpentaérythritol ou le méthylène bis-acrylamide, partiellement ou totalement neutralisé par un agent de neutralisation tel que la soude, la potasse, l'ammoniaque ou une amine telle que la triéthanolamine ou la monoéthanolamine.

Les copolymères de l'invention peuvent être préparés en copolymérisant l'acrylamide et le 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonate de sodium par voie radicalaire au moyen d'agents initiateurs du type azobiisobutyronitrile et par précipitation dans un alcool tel que le tertiobutanol.

Les copolymères préférentiels sont obtenus par copolymérisation de 70 à 55% en moles d'acrylamide et de 30 à 45% en moles de 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonate de sodium; l'agent de réticulation étant utilisé à des concentrations de  $10^{-4}$  à  $4.10^{-4}$  mole par mole du mélange des monomères.

Les copolymères sont présents dans les dispersions aqueuses de l'invention à des concentrations comprises entre 0,05 et 10% en poids et de préférence entre 0,1 et 6% en poids.

Une forme particulièrement préférée de dispersion aqueuse utilisée en cosmétique ou en application topique conformément à l'invention, consiste à mettre en oeuvre une dispersion aqueuse

35

10

15

20

25

30

35

#### contenant:

- a) un organopolysiloxane;
- b) le copolymère réticulé d'acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique neutralisé;
  - c) un agent émulsionnant non-ionique;
- d) un ou plusieurs hydrocarbures isoparaffiniques de point d'ébullition élevé.

Le ou les hydrocarbures isoparaffiniques sont présents dans des proportions de préférence comprises entre 0,02 et 6,5% en poids par rapport au poids total des dispersions.

On utilise en particulier un mélange d'hydrocarbures isoparaffiniques en  $C_{12}$ - $C_{13}$  tel que le produit vendu sous le nom ISOPAR M par la Société EXXON CHEMICALS.

Des agents émulsionnants non-ioniques utilisés selon l'invention sont choisis par exemple parmi les esters d'acides gras de sorbitan, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras éthoxylés, les alcools gras et les alcools gras éthoxylés, les copolymères séquencés du type oxyde d'éthylène/oxyde de propylène ou oxyde d'éthylène/oxyde de butylène, ou leurs mélanges.

Les agents émulsionnants sont de préférence présents dans des proportions comprises entre 0,01 et 1,5% en poids par rapport au poids total des dispersions. On utilise de préférence le lauryléther de polyéthylèneglycol à 7 moles d'oxyde d'éthylène.

Une forme particulièrement préférée de dispersion aqueuse utilisée selon l'invention contient une émulsion huile-dans-eau constituée par 35 à 45% en poids de copolymère réticulé d'acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique neutralisé; 15 à 25% d'hydrocarbures isoparaffiniques; 3 à 8% en poids de lauryléther de polyéthylèneglycol à 7 moles d'oxyde d'éthylène et d'eau. Une telle émulsion est commercialisée sous le nom de SEPIGEL 305 par la Société SEPPIC.

Cette dispersion aqueuse particulière, utilisée selon l'invention, est de préférence préparée par simple mélange à température ambiante et sous agitation du polymère organosiloxane avec l'émulsion telle que définie ci-dessus. Le mélange ainsi obtenu peut être directement

10

15

20

25

30

35

introduit dans l'eau renfermant d'autres ingrédients choisis en fonction de l'application désirée.

L'émulsion huile-dans-eau renfermant le copolymère particulier de l'invention tel que défini ci-dessus, est présente dans la dispersion aqueuse dans des proportions telles que la concentration en copolymère soit comprise entre 0,05 et 10% en poids et de préférence 0,1 et 6% en poids de matière active de copolymère, par rapport au poids total de la dispersion.

Un autre objet de l'invention est constitué par une composition sous forme de dispersion aqueuse destinée au traitement des cheveux ou de la peau en cosmétique et/ou en dermatologie, caractérisée par le fait que la dispersion aqueuse est telle que définie précédemment.

Les compositions conformes à la présente invention peuvent contenir en plus des adjuvants habituellement utilisés en cosmétique tels que des parfums, des colorants, des conservateurs, des agents séquestrants, des huiles végétales, animales ou synthétiques, des filtres solaires, des agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques, amphotères ou cationiques, des polymères, des protéines, des agents de conditionnement, des stabilisateurs de mousse, des propulseurs ou autres adjuvants habituellement utilisés dans les compositions pour les cheveux ou la peau, suivant l'application envisagée.

Les compositions cosmétiques destinées au traitement des cheveux, conformes à l'invention, peuvent être utilisées en particulier comme shampooing, comme produit à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant, pendant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente ou défrisage ou en lotion intrapermanente ou comme produit coiffant non rincé, tel que dans des lotions de mises en plis ou de brushing.

Les compositions cosmétiques conformes à la présente invention destinées au traitement et aux soins de la peau, peuvent être sous forme de produit pour le bain ou la douche, de produit bronzant, de produit pour le rasage, de lotion parfumée, de crème ou de lait pour le soin de la peau ou des compositions antisolaires.

De façon préférentielle, lorsque les compositions selon l'invention contiennent des tensio-actifs détergents, ceux-ci sont présents en une

10

15

20

25

proportion inférieure à 5% en poids par rapport au poids' total de la composition.

Les compositions conformes à la présente invention peuvent être appliquées en dermatologie. Elles contiennent, en une quantité efficace, une substance active sur le plan dermatologique, telle que par exemple la vitamine A, les caroténoïdes, les protéines, les pigments naturels, des rétinoïdes, des dépigmentants, des substances antiséborrhéiques ou antiacnéïques, des anti-inflammatoires, des antipelliculaires.

Les compositions cosmétiques ou dermatologiques selon la présente invention présentent un pH compris entre 3 et 10 et de préférence entre 5 et 7. Ce pH peut être ajusté par des agents alcalinisants ou acidifiants habituellement utilisés en cosmétique et en dermatologie.

Un procédé de traitement cosmétique des cheveux selon l'invention consiste à appliquer les compositions telles que définies cidessus sur les cheveux suivant l'usage envisagé (shampooing, traitement à rincer, traitement de coiffage sans rinçage), sans qu'il soit nécessaire d'observer un temps de pose et à rincer éventuellement.

Un procédé de traitement cosmétique de la peau selon l'invention consiste à appliquer sur celle-ci une composition telle que définie cidessus, selon l'usage envisagé (bain, douche, produits bronzants, produits pour le rasage, lotions parfumées, crèmes ou laits de soin) et à rincer éventuellement.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer la présente invention, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

## EXEMPLE 1

On prépare une composition de soin non rincée :

- Emulsion huile-dans-eau de copolymère réticulé d'acrylamide/2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonate de sodium, vendue par la Société SEPPIC sous la dénomination SEPIGEL 305

0,17 g en copolymère

15

- Mélange de diméthiconol (13%) d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de décaméthylcyclopentasiloxane (87%), vendu sous la dénomination Q2-1401 par la Société DOW CORNING
  - Polydiorganosiloxane à fonction thiol de formule :

20  $CH_3$   $CH_4$   $CH_5$   $CH_5$ 

vendu sous la dénomination X2 8360 par la Société DOW CORNING

5 g

30 - Conservateur, parfum

qs

- pH spontané = 6.3

- Eau

qsp 100 g

On prépare une composition de soin non rincé :

	- Emulsion huile-dans-eau de copolymère réticulé d'acrylamide/2-acrylamido 2-méthy propane sulfonate de sodium, vendue par	1		
10	la Société SEPPIC sous la dénomination SEPIGEL 305		0,14 en copo	•
	<ul> <li>Polydiméthylméthyltrifluoropropyl- siloxane, vendu par la Société SHIN ETSU sous la dénomination X-22-821</li> </ul>		20	g
1.5	- Conservateur, parfum	qs		
15	- pH spontané = 7,2 - Eau	qsp	100	g ·

On prépare une composition de soin non rincé :

5	- Emulsion huile-dans-eau de copolymère réticulé d'acrylamide/2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonate de sodium, vendue par	.*		
	la Société SEPPIC sous la dénomination			•
	SEPIGEL 305		0,35	g
10			en copo	lymère
	- Polydiméthylsiloxane (PM 250.000), vendu			
	sous la dénomination 47 V 500.000 par la			
	Société DOW CORNING		. 5	g
	- Conservateur, parfum	qs		
15	- HCl qs pH=5		•	
	- Eau	qsp	100	g

On prépare un après-shampooing à rincer de composition suivante:

- Emulsion huile-dans-eau de copolymère 5 réticulé d'acrylamide/2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonate de sodium, vendue par la Société SEPPIC sous la dénomination SEPIGEL 305

0,21 g

en copolymère

- Polydiorganosiloxane de formule :

5 g

CH<sub>3</sub> OCOR"

20

15

10

R'' = mélange de radicaux  $C_{16}H_{33}$  et  $C_{18}H_{37}$ p = 7.9; q = 1.4; r = 9.3Ce composé comporte en moyenne 2 motifs CH<sub>3</sub>-Si-OH-O<sub>2/2</sub>

25

Il peut être préparé comme décrit à l'exemple A de la demande FR-2.641.185.

- Conservateur, parfum

qs

- pH spontané = 7.5

100 qsp

30

- Eau

On prépare un après-shampooing à rincer de composition					
5	suivante:				
10	- Emulsion huile-dans-eau de copolymère réticulé d'acrylamide/2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonate de sodium, vendue par la Société SEPPIC sous la dénomination SEPIGEL 305			0,14	g
			er	ı copol	ymère
15	- Mélange de diméthiconol (13%), d'octa- méthylcyclotétrasiloxane et de décaméthyl- cyclopentasiloxane (87%), vendu sous la dénomination Q2-1401 par la Société				·
	DOW CORNING			20	g
	- Conservateur, parfum	qs			
	- pH spontané = 7,6				
	- Eau	qsp		100	g

On prépare un après-shampooing de composition suivante :

5	- Emulsion huile-dans-eau de copolymère acrylamide/acrylamido 2-méthyl propane sulfonate de sodium, vendue par la Société SEPPIC sous la dénomination SEPIGEL 305		en (	1,5 copoly	g vmère
10	- Micro-émulsion non-ionique à 30% d'huile de silicone aminée (amodiméthicone de viscosité 3.10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> /s), vendue par la Société RHONE POULENC		•	3 en sili	g cone
15	- Conservateur, parfum - pH spontané = 6,5	qs qsp		100	g
	- Eau	7-1-			_

On prépare une émulsion solaire de composition suivante :

5	- Emulsion huile-dans-eau de copolymère acrylamide/acrylamido 2-méthyl propane sulfonate de sodium, vendue par la Société SEPPIC sous la dénomination SEPIGEL			
	305		3,2	g
	303		en copol	J
10	- Mélange de diméthiconol (13%), d'octaméthyl cyclotétrasiloxane et de décaméthylcyclo-	-	·	,,,,,,
-	pentasiloxane (87%), vendu par la Société DOW CORNING sous la dénomination			
	Q2-1401		. 7,5	g
15	- Huile de vaseline	•	5 ·	g
	<ul> <li>Mélange de stéarate de glycérol et de stéarate de polyéthylèneglycol à 100 moles d'oxyde d'éthylène, vendu par la Société</li> </ul>			
	ICI sous la dénomination ARLACEL, 165		3	g
20	- p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle vendu par la Société GIVAUDAN sous la			
•	dénomination PARSOL MCX		6	g
	- Conservateur, parfum	qs		
	- Eau	qsp	100	g

On prépare un après-soleil de composition suivante :

5 ·	- Emulsion huile-dans-eau de copolymère acrylamide/acrylamido 2-méthyl propane sulfonate de sodium, vendue par la Société SEPPIC sous la dénomination SEPIGEL 305		1,2 en copol	g ymère
10	- Mélange de diméthiconol (13%), d'octaméthyl	<b>-</b>		
	cyclotétrasiloxane et de décaméthylcyclo-			
	pentasiloxane (87%), vendu par la Société			
	DOW CORNING sous la dénomination			
	Q2-1401		15	g
15	- α-bisabolol (dérivé terpénique) vendu par la			•
13	Société DRAGOCO sous la dénomination		·	
	DRAGOSANTOL		0,3	g
	- Glycérine		5	g
	- Mélange de stéarate de glycérol et de stéarate			
20	de polyéthylèneglycol à 100 moles d'oxyde			
20	d'éthylène, vendu par la Société ICI sous la			
	dénomination ARLACEL 165		5	g
	- Conservateur, parfum	qs		
	- Fau	qsp	100	g

On prépare un après-shampooing de composition suivante :

	- Emulsion huile-dans-eau de copolymère		
5	acrylamide/acrylamido 2-méthyl propane		
	sulfonate de sodium, vendue par la Société		
	SEPPIC sous la dénomination SEPIGEL		
	305	2	g
		en cop	oolymère
10	- Mélange de diméthiconol (13%), d'octaméthyl-	•	
	cyclotétrasiloxane et de décaméthylcyclo-		
	pentasiloxane (87%), vendu par la Société		
	DOW CORNING sous la dénomination		, ,
	Q2-1401	5	g
15	- Polymère d'hydroxyéthylcellulose et		
	d'épichlorhydrine quaternisé avec la triméthyl-	•	
	amine, vendu par la Société UNION CARBIDE		
	sous la dénomination JR 400	1	g
	- Conservateur, parfum qs		
20	- Triéthanolamine qs pH=6,5		
	- Eau qsp	10	0 g

# EXEMPLE 10

On prépare une composition d'après-shampooing à rincer :

	<ul> <li>Emulsion huile-dans-eau de copolymère</li> </ul>				
5	acrylamide/acrylamido 2-méthyl propane				
	sulfonate de sodium, vendue par la Société	•			
	SEPPIC sous la dénomination SEPIGEL				
	305			10	g
			en	copoly	mère
10	- Mélange de deux polydiméthylsiloxanes de				
	viscosités différentes, vendu par la Société				
	GENERAL ELECTRIC sous la dénomination				
	CF 1241			4,5	g
	- Conservateur	qs			
15	- pH spontané = 5,5				
	- Eau	qsp		100	g

On prépare une composition d'après-shampooing à rincer :

5	- Emulsion huile-dans-eau de copolymère acrylamide/acrylamido 2-méthyl propane sulfonate de sodium, vendue par la Société SEPPIC sous la dénomination SEPIGEL				
	305		en	5 copol	g ymère
10	<ul> <li>Polydiméthylsiloxane (PM 250.000) vendu par la Société DOW CORNING sous la dénomination 70047 V 500.000</li> </ul>			3	g
	- Conservateur - Triéthanolamine qs pH=7,2	qs			
15	- Eau	qsp		100	g

10

15

20

25

30

35

### REVENDICATIONS

- 1. Utilisation en cosmétique ou en application topique, d'une dispersion aqueuse, caractérisée par le fait que ladite dispersion contient au moins, dans un milieu aqueux cosmétiquement ou physiologiquement acceptable, un organopolysiloxane et un copolymère réticulé d'acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique neutralisé; sous réserve que l'organopolysiloxane ne soit pas choisi parmi les polydiméthylsiloxanes linéaires de viscosité inférieure à 10<sup>-1</sup> m<sup>2</sup>/s.
- 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'organosiloxane est une silicone volatile ayant un point d'ébullition compris entre 60°C et 260°C, choisie parmi :
- (i) les silicones cycliques de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5 ou les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane,
- (ii) les silicones linéaires, ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à 5.10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s à 25°C.
- 3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée par le fait que l'organopolysiloxane est une silicone non volatile choisie parmi les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et résines de silicone, les polysiloxanes organomodifiés, ainsi que leurs mélanges.
- 4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée par le fait que l'organopolysiloxane est choisi parmi :
- A/ les polyalkyl( $C_1$ - $C_{20}$ )siloxanes; les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux triméthylsilyle et les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux trihydroxysilyle, de viscosité supérieure à  $10^{-1}$  m<sup>2</sup>/s;
- B/ les polydiméthylphénylsiloxanes, les polydiméthyldiphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés, de viscosité 10<sup>-5</sup> à 5.10<sup>-2</sup> m<sup>2</sup>/s à 25°C;

C/ les gommes de masse moléculaire comprise entre 200.000 et 1.000.000, utilisées seules ou sous forme de mélange dans un solvant, choisies dans le groupe constitué par les copolymères suivants :

- poly[(diméthylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],

15

20

25

- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(phénylméthylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)]; et les mélanges suivants :
- les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne et d'un polydiméthylsiloxane cyclique;
- les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone cyclique;
- les mélanges de deux polydiméthylsiloxanes de viscosités 10 différentes;

D/ les résines d'organopolysiloxanes renfermant les unités  $R_2SiO_{2/2}$ ,  $RSiO_{3/2}$  et  $SiO_{4/2}$  dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné possédant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupement phényle.

- 5. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée par le fait que l'organopolysiloxane comporte dans sa structure générale un ou plusieurs groupement(s) organofonctionnel(s) directement fixé(s) sur la chaîne siloxanique ou fixé(s) par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, et qu'il est choisi parmi les polyorganosiloxanes comportant:
  - a) des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy;
  - b) des groupes perfluorés;
  - c) des groupes hydroxyacylamino;
  - d) des groupements thiol;
  - e) des groupes aminés substitués ou non;
  - f) des groupements carboxylates;
  - g) des groupements hydroxyalkyle de formule :

10

15

20

25

30

$$(R_1)_3 - Si = O - Si = O - Si(R_1)_2 - O - Si(R_1)_3 \qquad (I)$$

$$O - Si(R_1)_2 - O - Si(R_1)_3 \qquad (I)$$

dans Iaquelle:

les radicaux  $R_1$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux méthyle et phényle au moins 60% en mole des radicaux  $R_1$  étant méthyle;

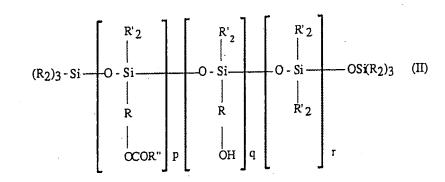
. le radical R'<sub>1</sub> est un chaînon alkylène divalent hydrocarboné en

. p est compris entre 1 et 30 inclus;

. q est compris entre 1 et 150 inclus;

h) des groupements alcoxylés;

 i) des groupements acyloxyalkyle répondant à la formule suivante :



dans laquelle:

.  $R_2$  désigne méthyle, phényle, OCOR", hydroxyle, un seul des  $R_2$  par atome de silicium peut être OH;

. R'2 désigne méthyle, phényle, 60% molaire au moins de

10

15

20

25

30

35

l'ensemble des radicaux R<sub>2</sub> et R'<sub>2</sub> est méthyle;

- . R" désigne alcoyle ou alcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>;
- . R désigne un alkylène hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, en  $C_2$ - $C_{18}$ ;
  - . r est compris entre 1 et 120 inclus;
  - . p est compris entre 1 et 30;
- . q vaut 0 ou est inférieur à 0,5 p, p+q étant compris entre 1 et 30; les polyorganosiloxanes de formule (II) peuvent contenir des groupements CH<sub>3</sub>-Şi-OH

 $\phi_{2/2}$ 

dans des proportions ne dépassant pas 15% de la somme p+q+r;

- i) des groupements ammonium quaternaire;
- k) des groupements amphotères ou bétaïniques;
- 1) des groupements bisulfite.
- 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'organopolysiloxane est choisi parmi :
- 1) les silicones non volatiles du type polyalkylsiloxane linéaire à groupements terminaux triméthylsilyle ou du type polyalkylphénylsiloxane;
  - 2) les mélanges d'organosiloxanes et de silicones cycliques;
- 3) les fluorosilicones de type polyalkylsiloxane à groupements terminaux triméthylsilyle et substituées sur la chaîne par des groupements trifluoropropyle.
- 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le copolymère d'acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique est réticulé par un agent de réticulation à polyinsaturation oléfinique choisi parmi le tétraallyloxyéthane, l'allylsucrose, l'allylpentaérythritol, le méthylène bisacrylamide et qu'il est partiellement ou totalement neutralisé par de la soude, de la potasse, de l'ammoniaque ou une amine.
- 8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le copolymère est obtenu par copolymérisation de 70 à 55% en moles d'acrylamide et 30 à 45% en moles de 2-acrylamido 2-méthylpropane

10

15

20

25

30

35

sulfonate de sodium en présence de 10<sup>-4</sup> à 4.10<sup>-4</sup> mole d'agent de réticulation par mole de mélange des deux monomères.

- 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que l'organopolysiloxane est présent dans des proportions comprises entre 0,5 et 50% en poids par rapport au poids total de la dispersion et le copolymère est présent dans des proportions comprises entre 0,05 et 10% en poids.
- 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que la dispersion aqueuse comprend :
- a) l'organopolysiloxane;
- b) le copolymère réticulé acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonique neutralisé;
  - c) un agent émulsionnant non-ionique;
- d) un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures isoparaffinique(s) de point d'ébullition élevé.
- 11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'agent émulsionnant est choisi parmi les esters d'acides gras du sorbitan, les esters d'acides gras éthoxylés ou non, les alcools gras éthoxylés ou non, les copolymères séquencés du type oxyde d'éthylène/oxyde de propylène ou oxyde d'éthylène/oxyde de butylène, ou leurs mélanges.
- 12. Utilisation selon la revendication 10 ou 11, caractérisée par le fait que l'agent émulsionnant est présent dans des proportions comprises entre 0,01 et 1,5% en poids, que le ou les hydrocarbures isoparaffiniques sont présents dans des proportions comprises entre 0,02 et 6,5% en poids par rapport au poids total de la dispersion.
- 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée par le fait que l'agent émulsionnant non-ionique est le lauryléther de polyéthylèneglycol à 7 moles d'oxyde d'éthylène et qu'on utilise un mélange d'hydrocarbures isoparaffiniques en C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>.
- 14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que le copolymère réticulé d'acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique neutralisé est dispersé à raison de 35 à 45% en poids dans une émulsion huile-dans-eau contenant 15 à 25% en poids de mélange d'hydrocarbures

10

15

20

25

30

isoparaffiniques en  $C_{12}$ - $C_{13}$ , de 3 à 8% en poids de lauryléther de polyéthylèneglycol à 7 moles d'oxyde d'éthylène et de l'eau.

- 15. Utilisation selon la revendication 14, caractérisée par le fait que l'émulsion huile-dans-eau contenant le copolymère réticulé acrylamide/acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique neutralisé est présente dans la dispersion aqueuse dans des proportions telles que la concentration en copolymère soit comprise entre 0,05 et 10% en poids de matière active par rapport au poids total de la dispersion.
- 16. Composition cosmétique sous forme de dispersion aqueuse destinée au traitement des cheveux ou de la peau, caractérisée par le fait que la dispersion aqueuse est telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 15.
- 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des adjuvants habituellement utilisés en cosmétique, choisis parmi les pafums, les colorants, les conservateurs, des huiles végétales, animales ou synthétiques, des protéines, des agents de conditionnement, les agents tensio-actifs anioniques, nonioniques, amphotères ou cationiques, les séquestrants, les stabilisateurs de mousse, des polymères, des filtres solaires, des propulseurs, des substances actives sur le plan cosmétique.
- 18. Composition selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 10 et de préférence entre 5 et 7.
- 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, destinée au traitement des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, de produit à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant, pendant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente ou défrisage, en lotion intrapermanente, ou comme produits de coiffage non rincés.
- 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, destinée au traitement de la peau, caractérisée par le fait qu'elle se présente comme produit de bain ou de douche, de produit bronzant, de composition anti-solaire, de produit de rasage, de crème ou de lait pour le soin ou de lotion parfumée.
  - 21. Procédé de traitement cosmétique des cheveux, caractérisé par

10

le fait que l'on applique sur ceux-ci au moins une composition telle que définie dans la revendication 19.

- 22. Procédé de traitement cosmétique de la peau, caractérisé par le fait que l'on applique sur celle-ci une composition telle que définie dans la revendication 20.
- 23. Composition dermatologique sous forme de dispersion aqueuse, caractérisée par le fait que la dispersion aqueuse est telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 15 et qu'elle contient au moins une substance active sur le plan dermatologique dans une quantité efficace.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/00866

A. CLA	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
Int.Cl.	A 61 K 7/48 A 61 K 7/06 to International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and IPC		
B. FIEL	DS SEARCHED			
Minimum do	cumentation searched (classification system followed by	classification symbols)		
Int.Cl.	Int.Cl. <sup>5</sup> A 61 K			
Documentati	on searched other than minimum documentation to the e	rtent that such documents are included in th	e fields searched	
Electronic da	te base consulted during the international search (name o	of data base and, where practicable, search t	erms used)	
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Ρ,Χ	EP,A,0466184 (HELENE CURTIS IN 15 January 1992, see page 9 lines 26-30; examples		1-4,6, 16-23	
γ	EP,A,0424260 (L'OREAL) 24 April 1991, see the whole	e document	1-23	
Υ .	EP,A,0359349 (SAN NOPCO LTD) 21 March 1990, see page 3,	lines 9-24	1-23	
	·			
Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	l	
Special     "A" docume	categories of cited documents: not defining the general state of the art which is not considered particular relevance	"T" later document published after the inte date and not in conflict with the appli the principle or theory underlying the	cation but cited to understand invention	
"L" docume	tocument but published on or after the international filing date ont which may throw doubts on priority claim(s) or which is e establish the publication date of another citation or other	"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be consi step when the document is taken alor	dered to involve an inventive	
special "O" docume means	reason (as specified) and referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive combined with one or more other such being obvious to a person skilled in the constant of the con	step when the document is documents, such combination	
the prio	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family			
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report	
17 [	December 1992 (17.12.92)	25 January 1993 (25.0	1.93)	
Name and n	nailing address of the ISA/	Authorized officer		
EUROPI Facsimile N	EAN PATENT OFFICE	Telephone No.		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 9200866

64794 SA

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 05/01/93

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report  EP-A- 0466184	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
		US-A- AU-A- CA-A- JP-A- US-A-	5034218 8040491 2046994 4230310 5114706	23-07-91 16-01-92 14-01-92 19-08-92 19-05-92
EP-A- 0424260	24-04-91	FR-A- AU-A- CA-A- JP-A- US-A-	2653331 6478990 2028226 3151314 5160730	26-04-91 26-04-91 21-04-91 27-06-91 03-11-92
EP-A- 0359349	21-03-90	JP-A-	2075682	15-03-90

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 92/00866

Selon la class	ification internation:	ION (si plusieurs symboles de classificati- ule des brevets (CIB) ou à la fols solon la	classification nationale et la CIB 51 K 7/06		
Int.Cl.	5	A 61 K 7/48 A	51 K 7700		
I. DOMAINE	S SUR LESQUELS	LA RECHERCHE A PORTE			
		Documentation	minimale consultée <sup>8</sup>		
Système d	e classification		Symboles de classification		
Int.C1.	5	A 61 K			
		Documentation consultée autre que la où de tels documents font partie des d	documentation minimale dans la mesure omaines sur lesquels la recherche a porté		
п. росим		S COMME PERTINENTS 10		No. des revendications	
atégorie °	lde	ntification des documents cités, avec ind des passages pertinents	ication, st necessaire.	visées 14 ···	
,,х	INDUST	466184 (HELENE CURTI RIES, INC.) 15 janvie 26-30; exemples	S r 1992, voir page 9,	1-4,6, 16-23	
Y	EP,A,C 1991,	EP,A,0424260 (L'OREAL) 24 avril 1991, voir le document en entier			
Υ .	EP,A,0 1990,	1-23			
			•		
		. 11	T document altérieur publié postèrleurem	zat à la date de dépôt	
"A" doction con tion tion con	sidéré comme particument antérieur, mal ual ou après cette dat ument pouvant jeter rité ou cité pour déte ce citation ou pour ou ument se référant à e exposition ou lous s	tat général de la technique, non litièrement pertinent s publié à la date de dépôt interna- e un doute sur une revendication de trainer la date de publication d'une te raison spéciale (telle qu'indiquée) une divulgation orale, à un usage, à	International ou à la date de priorité et à l'état de la technique pertinent, mais le principe ou la théorie constituant la "X" document particultérement pertinent, l'quèe ne peut être considérés comme so impliquant une activité inventive document particultérement pertinent; l'diquée ne peut être considérés comme activité inventive lorsque le document plusieurs autres documents de même unaison étant évidente pour une persons "&" document qui fait partie de la même fa	in appartenenant pas cité pour comprendre base de l'invention invention revendi- juveille ou comme impliquant une est associé à un ou ature, cette combi- le du mètier.	
IV. CERTI	FICATION				
		raationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de 2 5. 01, 93	recherche internationale	
Administrat		hercho internationale	Signature du fonctionnaire autorisé		
í		EUROPEEN DES BREVETS	Mme Dagmar FRAN	K	

Formatiure PCT/ISA/210 (deuxième femilie) (Junvier 1985)

# ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9200866 SA 64794

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au lichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 05/01/93

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche EP-A- 0466184	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
		US-A- AU-A- CA-A- JP-A- US-A-	5034218 8040491 2046994 4230310 5114706	23-07-91 16-01-92 14-01-92 19-08-92 19-05-92
EP-A- 0424260	24-04-91	FR-A- AU-A- CA-A- JP-A- US-A-	2653331 6478990 2028226 3151314 5160730	26-04-91 26-04-91 21-04-91 27-06-91 03-11-92
EP-A- 0359349	21-03-90	JP-A-	2075682	15-03-90
·				